

51

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 2:

C 09 C 29/36

C 09 B 39/00

C 09 B 31/14

DT 25 00 024 A1

11

Offenlegungsschrift 25 00 024

21

Aktenzeichen:

P 25 00 024.2

22

Anmeldetag:

2. 1. 75

23

Offenlegungstag:

8. 7. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Wasserlösliche Azofarbstoffe

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Dehnert, Johannes, Dipl.-Chem. Dr.; Juenemann, Werner, Dipl.-Chem. Dr.;
6700 Ludwigshafen

BEST AVAILABLE COPY

DT 25 00 024 A1

⊕ 6.76 609 828/940

19/90

2500024

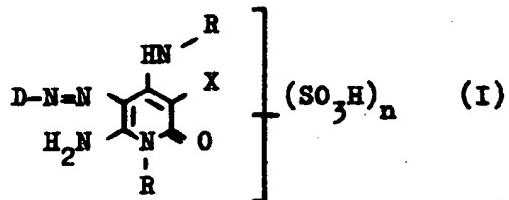
BASF Aktiengesellschaft

Unser Zeichen: O.Z. 31 068 Bg

6700 Ludwigshafen, 30.12.1974

Wasserlösliche Azofarbstoffe

Die Erfundung betrifft Farbstoffe, die in Form der freien Säuren
der Formel I



entsprechen, in der

D den Rest einer Diazokomponente,

X Cyan oder Carbamoyl,

n die Zahlen 1 bis 4 und

R gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Aralkyl bedeuten.

Die Reste D der Diazokomponenten leiten sich insbesondere von Anilin-, Aminophthalimid- und Aminoazobenzolderivaten ab, die z. B. durch Hydroxysulfonyl, Halogen, Hydroxy, Alkyl, Alkoxy, Acylamino, Cyan,

640/74

609828 / 0940

Alkylsulfon, Phenylsulfon, Nitro, Carboxyl, Carbalkoxy, Carbonamid, N-substituiertes Carbonamid, Sulfonamid, N-substituiertes Sulfonamid oder Benzthiazolyl substituiert sein können.

Einzelne Substituenten sind außer den bereits genannten beispielsweise: Chlor, Brom, Methyl, Äthyl, Trifluormethyl, Methoxy, Äthoxy, Methylsulfonyl, Äthylsulfonyl, Carbomethoxy, -äthoxy, - β -äthoxyäthoxy, - β -methoxyäthoxy, -butoxy, oder - β -butoxyäthoxy, N-Methyl-, N-Äthyl-, N-Propyl-, N-Butyl-, N-Hexyl-, N- β -Äthylhexyl-, N- β -Hydroxyäthyl-, N- β -Methoxyäthyl- oder N- γ -Methoxypropylcarbonamid, N,N-Dimethyl-, N,N-Diäthyl-, N-Methyl-N- β -hydroxyäthyl- oder N-Phenylcarbamid, Carbonsäure-piperidid, -morpholid oder -pyrrolidid sowie die entsprechenden Sulfonamide, Acetylamino, Propionylamino, Butyryl-amino, Methylsulfonylamino, Phenylsulfonylamino, Hydroxyacetylamino, Benzoylamino, p-Chlorbenzoylamino, Phenacetyleamino sowie die Reste der Formeln $-\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{N}^{\text{H}}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{N}^{\text{H}}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{N}^{\text{H}}-\text{CHO}$ oder $-\text{N}^{\text{H}}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$.

Reste R der Kupplungskomponenten sind z. B. Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, das noch durch Chlor, Brom oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein kann, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyläthyl oder Phenylpropyl. Die Phenytringe können dabei durch Hydroxysulfonyl substituiert sein.

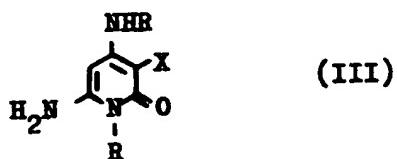
Bevorzugte Reste R sind Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen und insbesondere Methyl, Äthyl, Propyl, Methoxyäthyl oder Methoxypropyl sowie sulfonsäuregruppenhaltige Aralkylreste.

Die Farbstoffe der Formel I können in Form der freien Säuren oder auch zweckmäßigerweise als wasserlösliche Salze, z. B. als Alkali-, Ammonium- oder substituierte Ammoniumsalze, hergestellt oder verwendet werden. Substituierte Ammoniumkationen in den Salzen sind beispielsweise Trimethylammonium, Methoxyäthyl-ammonium, Hexoxypropyl-ammonium, Dimethyl-phenyl-benzyl-ammonium, Mono-, Di- oder Triäthanol-ammonium.

Zur Herstellung der Farbstoffe der Formel I kann man Diazoverbindungen von Aminen der Formel II



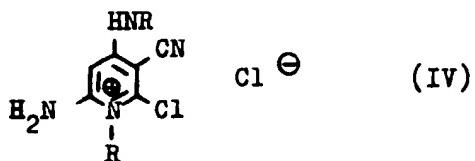
mit Kupplungskomponenten der Formel III



umsetzen, wobei normalerweise entweder D und/oder der Rest R mindestens eine Sulfonsäuregruppe enthalten.

Die Diazotierung der Amine (II) und die Kupplung mit den Pyridonen (III) erfolgen nach an sich bekannten Methoden. Man kann die neuen Farbstoffe auch dadurch erhalten, daß man zunächst die SO_3^{H} -Gruppen-freien Verbindungen durch Diazotierung und Kupplung herstellt und diese dann mit Sulfonierungsmitteln wie konzentrierter Schwefelsäure, Schwefelsäuremonohydrat oder Oleum in die Farbstoffe der Formel I überführt.

Die Kupplungskomponenten der Formel III kann man leicht dadurch erhalten, daß man Pyridiniumsalze der Formel (IV)



mit mindestens 2 Äquivalenten einer wäßrig-anorganischen Base bei Temperaturen von 20 bis 100 °C in An- oder Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels umsetzt und gegebenenfalls die Cyangruppe in an sich bekannter Weise in die Amidgruppe umwandelt. Sulfonsäuregruppenhaltige Kupplungskomponenten, mit R gleich Aralkyl, gewinnt man durch Sulfierung in an sich bekannter Weise.

Geeignete anorganische Basen sind z. B. wäßrige Lösungen von NaOH, KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 oder NaHCO_3 . Als organische Lösungsmittel kommen z. B. Alkanole, Glykole oder Glykoläther wie Methanol, Äthanol, iso-Butanol, Glykol, Methylglykol oder Äthylglykol sowie auch N-Methyl-pyrrolidon in Betracht.

Die Pyridiniumsalze (IV) sind zum Teil aus Angew. Chemie 84, 1184 (1972) bekannt bzw. nach dem dort beschriebenen Verfahren erhältlich.

Verbindungen der Formel II sind beispielsweise: Anilin, 2-, 3- und 4-Chlor-anilin, 2-, 3- und 4-Bromanilin, 2-, 3- und 4-Nitroanilin, 2-, 3- und 4-Toluidin, 2-, 3- und 4-Cyananilin, 2,4-Dicyan-anilin,

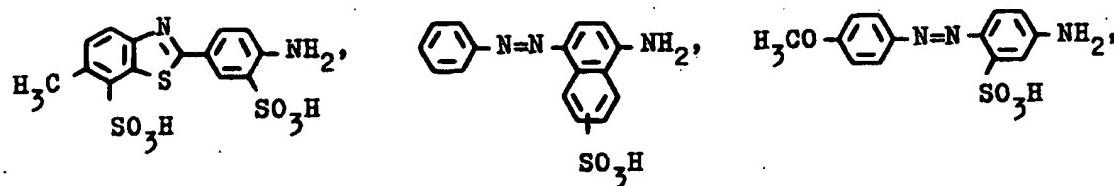
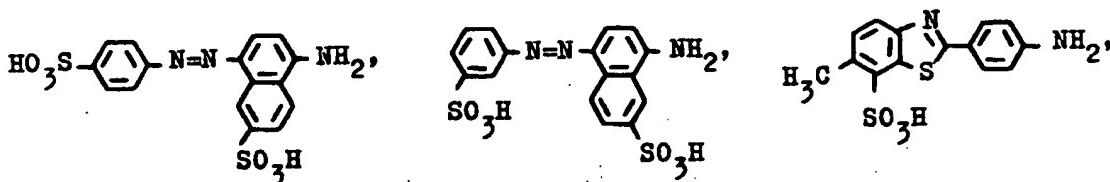
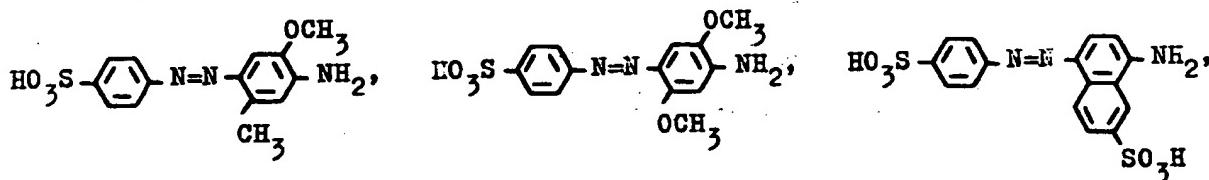
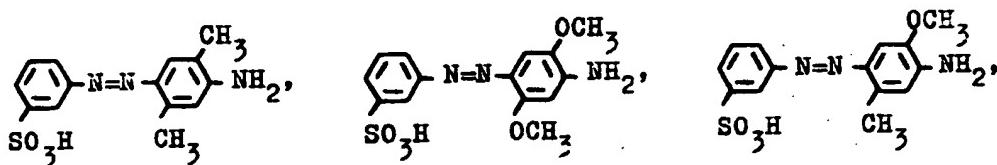
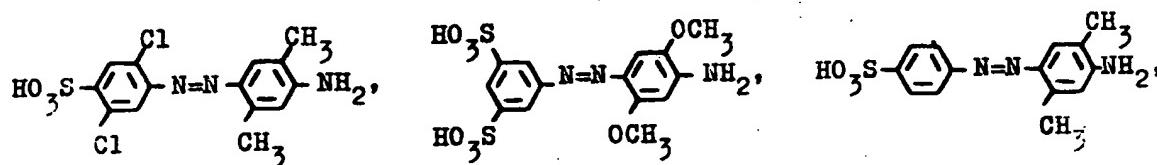
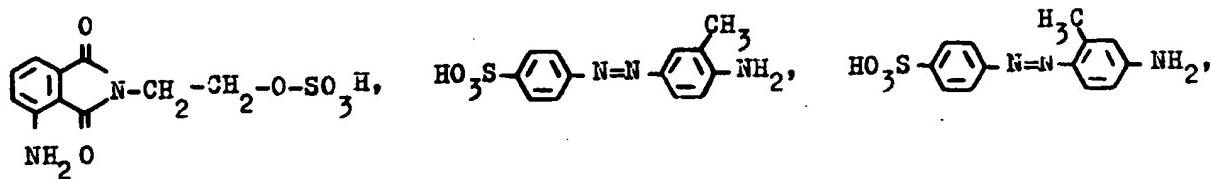
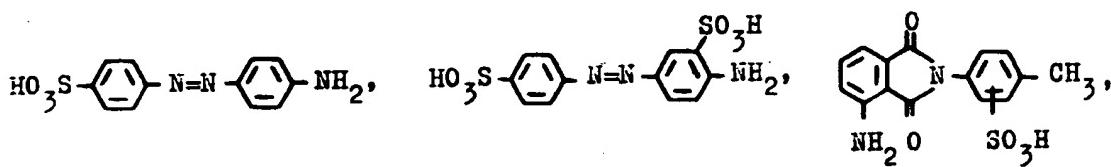
3,4- oder 2,5-Dichlor-anilin, 2,4,5-Trichloranilin, 2,4,6-Trichloranilin, 2-Chlor-4-nitroanilin, 2-Brom-4-nitroanilin, 2-Cyan-4-nitroanilin, 2-Methylsulfonyl-4-nitroanilin, 4-Chlor-2-nitroanilin, 4-Methyl-2-nitroanilin, 2-Methoxy-4-nitroanilin, 1-Amino-2-trifluoromethyl-4-chlorbenzol, 2-Chlor-5-amino-benzonitril, 2-Amino-5-chlorbenzonitril, 1-Amino-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-(n)-butylamid oder - β -methoxy-äthylamid, 1-Aminobenzol-4-methylsulfon, 1-Amino-2,6-dibrombenzol-4-methylsulfon, 1-Amino-2,6-dichlorbenzol-4-methylsulfon, 3,5-Dichloranthranilsäure-methylester, -propylester, - β -methoxyäthylester, -butylester, 3,5-Dibromanthranilsäure-methylester, -äthylester, -(n)- oder -(i)-propylester, -(n)- oder -(i)-butylester, - β -methoxy-äthylester, N-Acetyl-p-phenylenediamin, N-Acetyl-m-phenylenediamin, N-Benzolsulfonyl-p-phenylenediamin, 4-Amino-acetophenon, 4- oder 2-Aminobenzophenon, 2- und 4-Amino-diphenylsulfon, 2-, 3- oder 4-Aminobenzoesäure-methylester, -äthylester, -propylester, -butylester, -isobutylester, - β -methoxyäthylester, - β -äthoxyäthylester, -methyldiglykolester, -äthyldiglykolester, -methyl-triglykolester, 3- oder 4-Aminophthalsäure, 5-Amino-isophthalsäure- oder Aminoterephthalsäuredimethylester, -diäthylester, -dipropylester, -di-butylester, 3- oder 4-Aminobenzoesäureamid, -methylamid, -propylamid, -butylamid, -isobutylamid, -cyclohexylamid, - β -äthyl-hexylamid, - γ -methoxy-propylamid, 2-, 3- oder 4-Aminobenzoesäure-dimethylamid, -diäthylamid, -pyrrolidid, -morpholid, 5-Amino-isophthalsäurediamid, 3- oder 4-Amino-phthalsäure-imid, - β -hydroxyäthylimid, -methylimid, -äthylimid, -tolylimid, 4-Aminobenzol-sulfosäure-dimethylamid, -diäthylamid, -pyrrolidid, -morpholid, 3- oder

4-Aminophthalsäure-hydrazid, 4-Amino-naphthalsäure-äthylimid, -butylimid, -methoxyäthylimid, 1-Amino-anthrachinon, 4-Amino-diphenylenoxid, 2-Amino-benzthiazol, 4- und 5-Nitronaphthylamin, 4-Amino-azobenzol, 2',3-Dimethyl-4-amino-azobenzol, 3',2-Dimethyl-4-amino-azobenzol, 2,5-Dimethyl-4-amino-azobenzol, 2-Methyl-5-methoxy-4-amino-azobenzol, 2-Methyl-4',5-dimethoxy-4-amino-azobenzol, 4'-Chlor-2-methyl-5-methoxy-4-amino-azobenzol, 4'-Nitro-2-methyl-5-methoxy-4-aminoazobenzol, 4'-Chlor-2-methyl-4-amino-azobenzol, 2,5-Dimethoxy-4-amino-azobenzol, 4'-Chlor-2,5-dimethoxy-4-amino-azobenzol, 4'-Nitro-2,5-dimethoxy-4-aminoazobenzol, 4'-Chlor-2,5-dimethyl-4-amino-azobenzol, 4'-Methoxy-2,5-dimethyl-4-amino-azobenzol, 4'-Nitro-4-amino-azobenzol, 3,5-Dibrom-4-amino-azobenzol, 2,3'-Dichlor-4-amino-azobenzol, 3-Methoxy-4-amino-azobenzol, 1-Aminobenzol-2-, -3- oder -4-sulfonsäure, 1-Aminobenzol-2,4- oder -2,5-disulfonsäure, 1-Amino-2-methylbenzol-4-sulfonsäure, 1-Amino-3-methylbenzol-4-sulfonsäure, 1-Amino-4-methylbenzol-2- oder -3-sulfonsäure, 2-Nitranilin-4-sulfosäure, 4-Nitranilin-2-sulfosäure, 2-Chloranilin-4- oder -5-sulfosäure, 3-Chloranilin-6-sulfosäure, 4-Chloranilin-2-sulfosäure, 1-Amino-3,4-dichlorbenzol-6-sulfosäure, 1-Amino-2,5-dichlorbenzol-4-sulfosäure, 1-Amino-4-methyl-5-chlorbenzol-2-sulfosäure, 1-Amino-3-methyl-4-chlorbenzol-6-sulfosäure, 2-Amino-4-sulfobenzoësäure, 1-Amino-4-acetaminobenzol-2-sulfosäure, 1-Amino-5-acetaminobenzol-2-sulfosäure, 1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol-5-sulfosäure, 1-Aminoanthrachinon-2-sulfosäure, 1-Aminonaphthalin-2- oder -4-sulfosäure, 2-Aminonaphthalin-1-sulfosäure, sowie die Diazokomponenten der Formeln

2500024

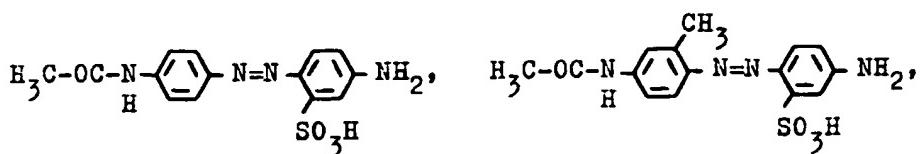
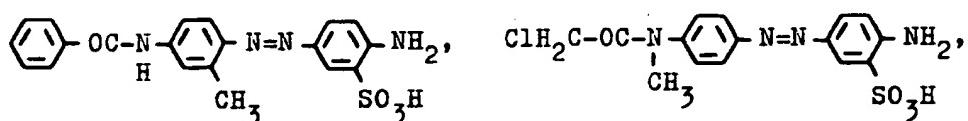
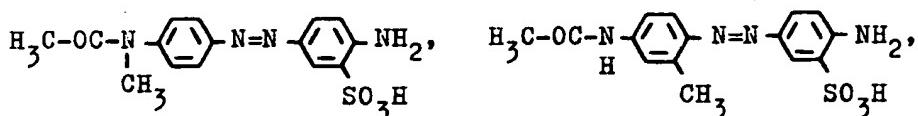
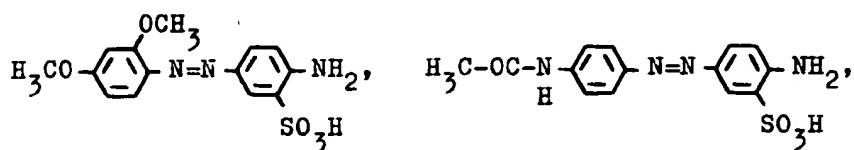
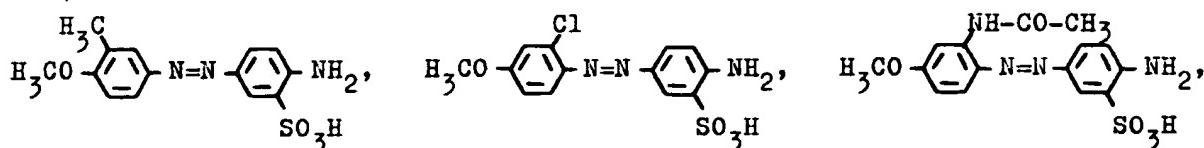
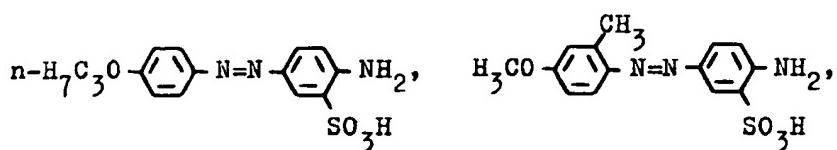
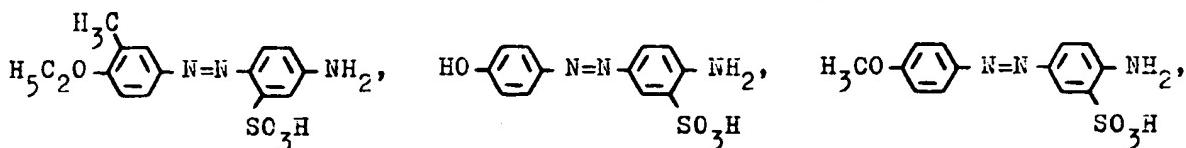
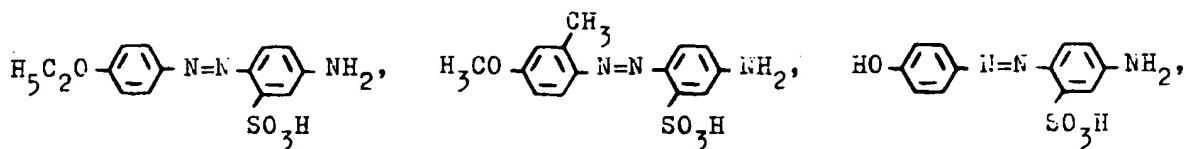
O Z. 31 068

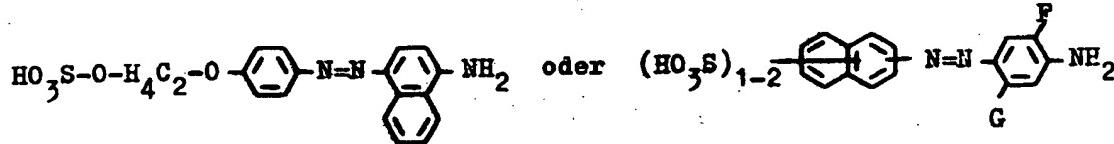
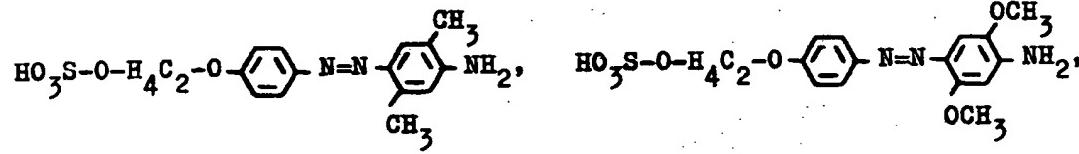
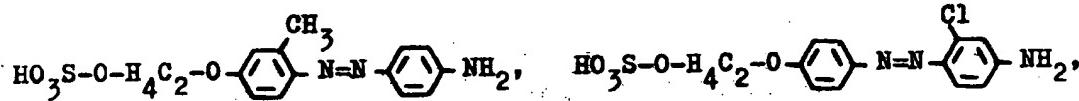
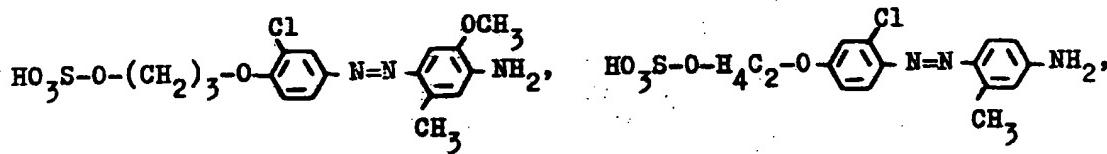
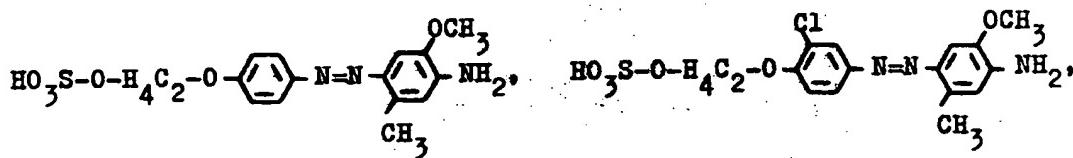
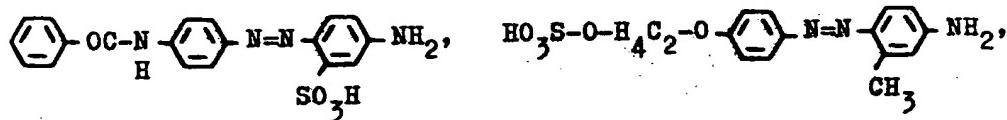
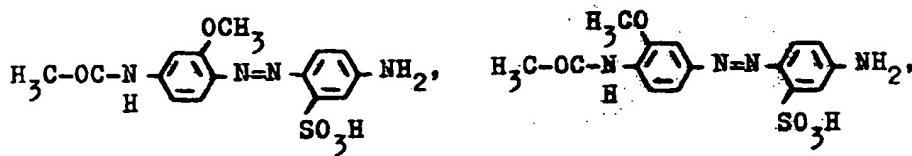
- 7 -



- 8 -

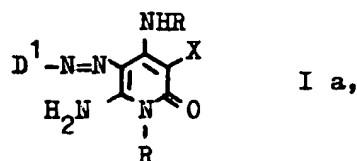
609328 / 0940



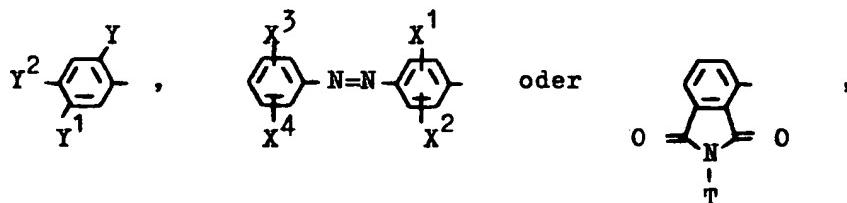


$\text{F} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3 \quad \text{G} = \text{H}, \text{CH}_3$

Von besonderer technischer Bedeutung sind Farbstoffe der Formel I a



in der D^1 einen Rest der Formel



X^4 Wasserstoff oder SO_3H ,

X Cyan oder Carbamoyl,

Y Wasserstoff, Cyan, Chlor, Brom, Methylsulfon, Äthylsulfon, Phenylsulfon, Carbalkoxy oder SO_3H ,

Y^1 Wasserstoff, Chlor, Brom oder SO_3H ,

Y^2 Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Carbalkoxy, 2-Benzthiazolyl oder SO_3H ,

X^3 Wasserstoff, Methyl, Hydroxy, Methoxy oder SO_3H ,

X^1 Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder SO_3H ,

X^2 Wasserstoff, Methyl oder Methoxy und

T Wasserstoff oder einen Substituenten bedeuten und

R die angegebene Bedeutung hat.

Bevorzugte Reste für T sind Alkylreste mit 2 bis 8 C-Atomen, die durch Sauerstoff unterbrochen und durch Hydroxy, Phenoxy oder OSO_3^{H} substituiert sein können, Benzyl, durch SO_3^{H} substituiertes Benzyl, Phenyläthyl, durch SO_3^{H} substituiertes Phenyläthyl oder gegebenenfalls durch SO_3^{H} und/oder andere Reste substituiertes Phenyl.

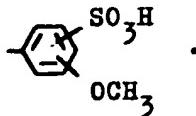
Reste T sind beispielsweise: CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_6H_{13} ,

$\text{CH}_2\overset{\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}_2}}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,

$(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^{\text{H}}$, $(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^{\text{H}}$,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^{\text{H}}$, $(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OSO}_3^{\text{H}}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^{\text{H}}$,

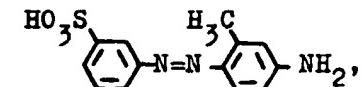
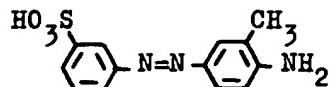
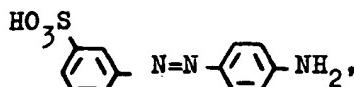
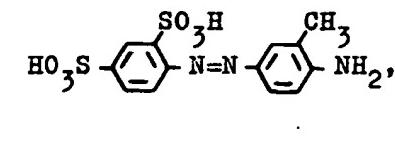
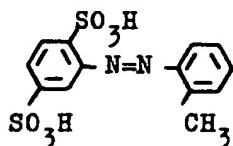
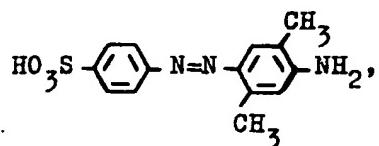
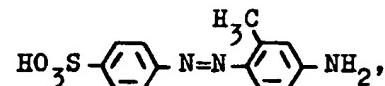
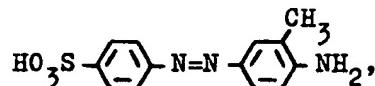
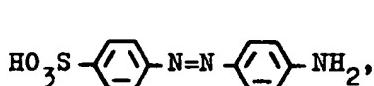
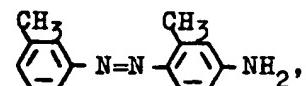
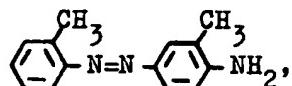
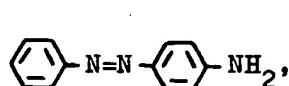
$\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^{\text{H}}$, C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^{\text{H}}$,  oder

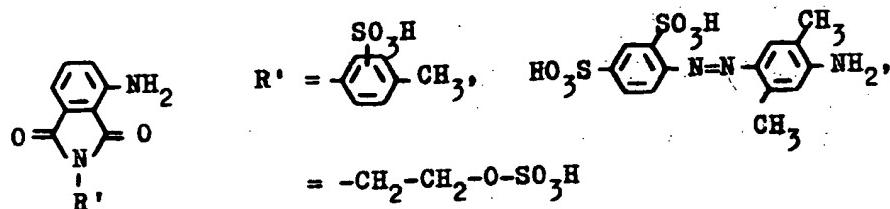
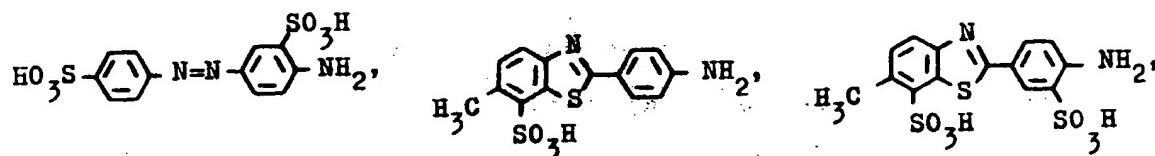
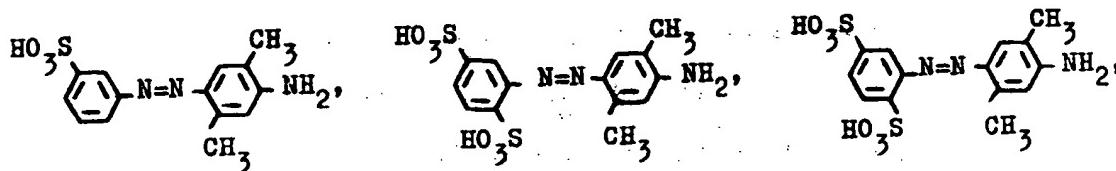


Die neuen Farbstoffe enthalten vorzugsweise 1 oder 2 Sulfonsäuregruppen, X ist vorzugsweise Cyan.

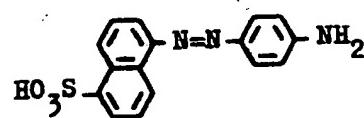
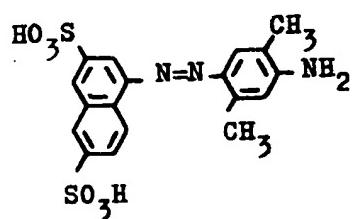
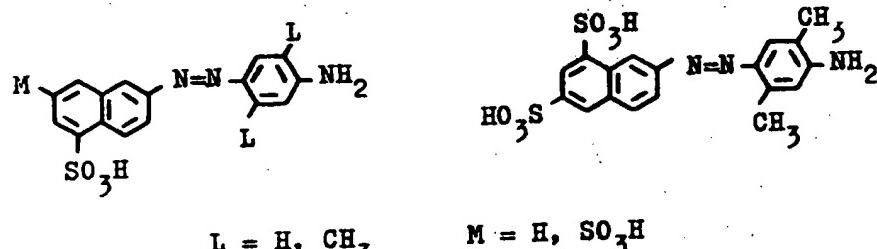
Bevorzugte Diazokomponenten sind beispielsweise: 2-, 3- und 4-Amino-benzoesäure-methylester, -äthylester, -(n) und -(i)-propylester, - β -methoxyäthylester, 2-Amino-3,5-dichlor-benzoesäure-methylester, -äthylester, -(i)-propylester, 2-Amino-3,5-dibrom-benzoesäure-methyl-ester, -äthylester, - β -methoxy-äthylester, 3-Brom-4-amino-benzoesäure-äthylester, Aminoterephthalsäurediäthylester, 2-Amino-benzonitril, 2,4-Dicyan-anilin, 2-Amino-5-chlor-benzonitril, 2-Amino-5-brom-benzonitril, 2-Amino-3-brom-5-chlor-benzonitril, 2-Amino-3,5-dibrom-benzonitril, 2-Amino-3,5-dichlor-benzonitril, 2-Amino-1-trifluormethylbenzol, 2-Amino-5-chlor-trifluormethylbenzol, 4-Aminobenzol-1-methyl-

sulfon, 3-Chlor-4-aminobenzol-1-methylsulfon, 2-Amino-diphenylsulfon,
 4-Amino-diphenylsulfon, 3- und 4-Aminophthalsäure- β -hydroxyäthylimid,
 3- und 4-Aminophthalsäure- β -methoxyäthylimid, 3- und 4-Aminophthal-
 säure-butylimid, -tolylimid, 1-Amino-4-nitrobenzol, 1-Amino-4-acetyl-
 amino-benzol, 1-Amino-3-acetylaminobenzol, 4-Amino-benzoësäure-amid,
 4-Amino-benzoësäure-N-methylamid, -N-butylamid, -N- β -äthylhexylamid,
 4-Amino-benzoësäure-N,N-diäthylamid, 3- und 4-Amino-benzolsulfonsäure-
 amid, 3- und 4-Aminobenzolsulfonsäure-N-butylamid, 3- und 4-Amino-
 benzolsulfonsäure-morpholid, 2-Chlor-anilin-4- oder -5-sulfosäure,
 3-Chlor-anilin-6-sulfosäure, 4-Chlor-anilin-2-sulfosäure, 1-Amino-
 3,4-dichlorbenzol-6-sulfosäure, 1-Amino-2,5-dichlorbenzol-4-sulfon-
 säure, 1-Amino-2,5-dibrombenzol-4-sulfosäure, 1-Amino-4-methyl-5-
 chlorbenzol-2-sulfosäure, 1-Amino-3-methyl-4-chlorbenzol-6-sulfon-
 säure und die Amine der Formeln





$\text{E} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

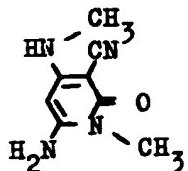


Die neuen Farbstoffe sind gelb bis violett und eignen sich zum Färben von natürlichen und synthetischen Polyamiden, wie Wolle, Seide, Nylon 6 oder Nylon 6,6. Man erhält damit brillante Färbungen mit vorzüglichen Echtheiten.

In den folgenden Beispielen beziehen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

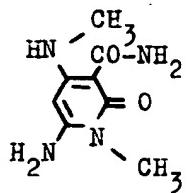
Beispiel 1

23,3 Teile 6-Amino-2-chlor-3-cyan-1-methyl-4-methylaminopyridinium-chlorid werden in ungefähr 500 Volumenteilen Wasser bei 40 - 50 °C gelöst und im Verlauf von ein bis zwei Stunden bei 60 - 80 °C mit etwas mehr als 21,5 Teilen Natriumcarbonat (als 20 %ige wäßrige Lösung) versetzt, wobei der pH-Wert der Reaktionslösung ständig bei 7,5 - 8,5 gehalten wird. Man lässt abkühlen, saugt das ausgefallene Reaktionsprodukt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Man erhält in 90 - 95 %iger Ausbeute die bei 308 - 310 °C schmelzende Verbindung der Formel

Beispiel 2

17,8 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen Pyridons werden nach und nach unter Röhren in 100 Teile 90 %ige Schwefelsäure eingetragen. Man erwärmt anschließend zwei Stunden auf 80 - 85 °C und gießt nach dem Abkühlen das Reaktionsgemisch auf Eiswasser. Mit wäßriger Natronlauge wird der pH-Wert der Mischung auf 7 - 8 gestellt. Dann filtriert man den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet.

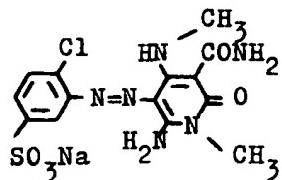
Es fallen 17 Teile des Pyridons der Formel



an, das bei 253 - 256 °C schmilzt.

Beispiel 3

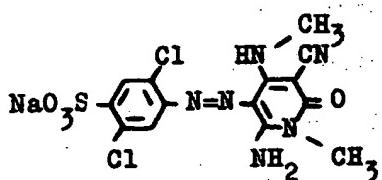
20,8 Teile 3-Amino-4-chlorbenzolsulfonsäure werden auf übliche Weise in wäßriger, salzsaurer Lösung diazotiert. Zu der entstandenen Diazoniumsalzlösung gibt man bei 0 - 5 °C eine Lösung von 20,6 Teilen 6-Amino-3-carbamoyl-1-methyl-4-methylamino-pyridon-2 in 100 Teilen Dimethylformamid. Nach der Zugabe von wäßriger Natriumacetatlösung bis zum pH von 4 - 5 wird der Farbstoff der Formel



mit gesättigter Natriumchloridlösung ausgesalzen, abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Man erhält etwa 40 Teile eines gelben Farbstoffpulvers, das Polycaprolactammaterialien in klaren gelben Tönen mit guten Echtheiten färbt.

Beispiel 4

9,7 Teile 4-Amino-2,5-dichlorbenzolsulfonsäure werden in üblicher Weise in wäßrig-salzsaurer Lösung mit 12 Volumenteilen einer 23 %igen Natriumnitritlösung bei 0 - 5 °C diazotiert. Nach Zugabe von 200 Teilen Eis lässt man die Lösung von 7,8 Teilen 6-Amino-3-cyan-1-methyl-4-methylamino-pyridon-2 in 100 Volumenteilen Dimethylformamid zulaufen. Zur Vervollständigung der Kupplung erhöht man den pH-Wert der Kupplungslösung durch Zugabe gesättigter wäßriger Natriumacetatlösung auf 5 bis 6 und fällt den Farbstoff der Formel

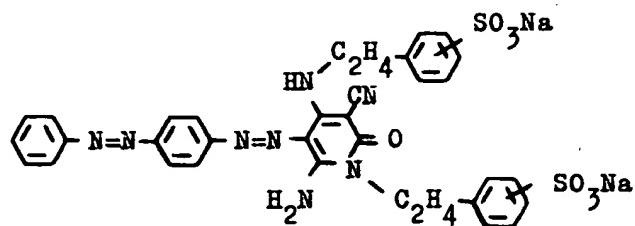


durch Hinzufügen gesättigter Natriumchloridlösung vollständig aus. Er wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und bei 50 °C getrocknet. Man erhält 14,1 Teile eines gelben Pulvers, das auf Polycaprolactamgewebe eine grünstichig gelbe Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften ergibt.

Beispiel 5

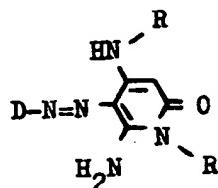
17,9 Teile 6-Amino-3-cyan-1-(β -phenyl)-äthyl-4-(β -phenyl)-äthylamino-pyridon-2 werden bei Raumtemperatur in 65 Teile 23 %igen Oleums eingerührt. Man röhrt 3 - 4 Stunden bei 30 - 40 °C, gibt dann die Lösung in 500 Teile Eiswasser und stellt unter Kühlung durch Eintropfen von ungefähr 85 Teilen 50 %iger Natronlauge den pH-Wert auf etwa 3 ein.

Dazu gibt man bei 0 - 5 °C eine aus 9,1 Teilen p-Aminoazobenzol auf übliche Weise erhaltene Lösung des Diazoniumsalzes. Sodann lässt man gesättigte Natriumacetatlösung zufließen, bis der pH-Wert des Kuppungsgemisches 3 beträgt. Zur vollständigen Ausfällung röhrt man Kochsalz ein und filtriert den ausgefallenen Farbstoff der Formel



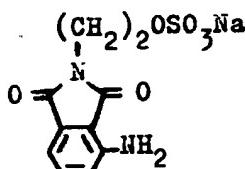
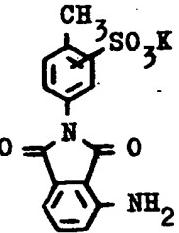
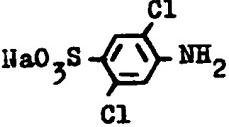
ab. Man erhält nach dem Trocknen ein orangerotes Pulver, das sich in Wasser löst und auf Polycaprolactamfasern echte Orangetöne ergibt.

Analog zu der beschriebenen Arbeitsweise erhält man auch die in der folgenden Tabelle durch Angabe von D und R gekennzeichneten Farbstoffe:



Beispiel	D-NH ₂	R	Farbton der Färbung auf Polycaprolactam
6	<chem>NaO3S-c1ccc(N=N-c2ccc(S(=O)(=O)[Na])cc2)cc1</chem>	CH ₃	rot
7	"	C ₂ H ₅	"
8	"	C ₃ H ₇	"
9	"	C ₂ H ₄ OCH ₃	"
10	"	C ₃ H ₆ OCH ₂ H ₅	"
11	<chem>NaO3S-c1ccc(N=N-c2ccc(N)cc2)cc1</chem>	CH ₃	orangerot
12	"	C ₂ H ₅	"
13	"	C ₂ H ₄ OCH ₃	"
14	<chem>NaO3S-c1ccc(N=N-c2ccc(NC(C)C)cc2)cc1</chem>	CH ₃	"

Beispiel	D-NH ₂	R	Farbton
15		CH ₃	scharlach
16	"	C ₂ H ₅	"
17		CH ₃	rotviolett
18		CH ₃	rotviolett
19		CH ₃	bordo
20		CH ₃	bordo
21		CH ₃	gelbstichig orange

Beispiel	D-NH ₂	R	Farbton
22		CH ₃	gelb
23	"	C ₂ H ₄ OCH ₃	gelb
24		CH ₃	gelb
25		C ₂ H ₅	grünstichig gelb
26	"	C ₃ H ₇	"
27	"	C ₂ H ₄ OCH ₃	"
28	"	—C ₆ H ₅ —	"
29	"	C ₂ H ₄ Cl	"
30	"	C ₄ H ₉	"
31	"	C ₂ H ₄ —C ₆ H ₅	"

Beispiel	D-NH ₂	R	Farbton
32		CH ₃	gelb
33		CH ₃	gelb
34	"	C ₂ H ₅	gelb
35	"	C ₂ H ₄ OCH ₃	gelb
36	"	C ₃ H ₆ OCH ₃	gelb
37	"	-CH ₂ -CH(CH ₃)C ₆ H ₅	gelb
38	"	-C ₂ H ₄ -	gelb
39		CH ₃	gelb
40	"	C ₂ H ₅	gelb
41	"	(i)-C ₄ H ₉	gelb
42	"	C ₂ H ₄ OCH ₃	gelb

O.Z. 31 06

- 23 -

Beispiel	D-NH ₂	R	Farbton
43		CH ₃	gelb
44	"	CH ₂ -CH(CH ₃)-	gelb
45	"	C ₃ H ₇	gelb
46	"		gelb
47	"		gelb
48	"	C ₂ H ₄ -	gelb
49		CH ₃	violett
50		CH ₃	violett
51		CH ₃	rot-orange
52		CH ₃	"

- 24 -

609828 / 0940

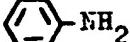
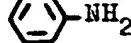
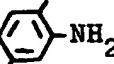
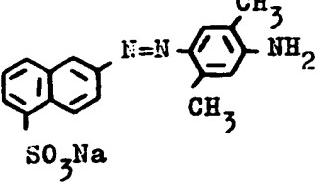
Beispiel	D-NH ₂	R	Farbton
53		CH ₃	rot-orange
54		C ₂ H ₅	"
55		CH ₃	"
56		CH ₃	"
57		CH ₃	"
58		CH ₃	"
59		C ₂ H ₄ -	gelb
60		"	gelb

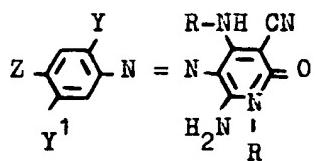
Beispiel	D-NH ₂	R	Farbton
61			gelb
62			gelb
63			gelb
64		"	gelb
65		"	gelb
66		"	gelb
67		"	orange

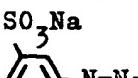
Beispiel	D-NH ₂	R	Farbton
68		C ₂ H ₄ -	orange
69		"	orange
70		"	orange
71		"	gelb
72		"	gelb
73		C ₂ H ₄ -	gelb
74		C ₂ H ₄ OCH ₃	rot
75		C ₂ H ₄ -	rot
76		C ₂ H ₄ -	gold-gelb

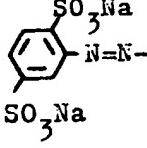
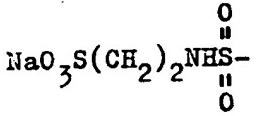
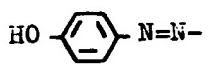
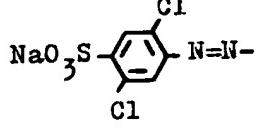
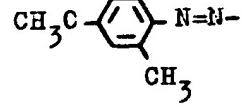
Beispiel	D-NH ₂	R	Farbton
77			orange
78		"	gelb
79		"	gelb
80		"	gelb
81		"	gelb
82		"	gelb
83		CH ₃	rot

Beispiel	D-NH ₂	R	Farbton
84	<p>$(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ N $\text{O}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$</p>	$-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^{\text{Na}}$	gelb
85	<p>NH_2 SO_2 C_6H_5</p>	"	gelb
86	<p>$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ NH_2 $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$</p>	"	gelb
87	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	"	gelb
88	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	"	orange
89	<p>SO_3^{Na} $\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ H H</p>	"	rot
90	<p>$\text{NaO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^{\text{Na}}$ $\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ CH_3 CH_3</p>	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$	rot
91	<p>$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$</p>	$\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^{\text{Na}}$	gelb

Beispiel	D-NH ₂	R	Farbton
92	(n)C ₄ H ₉ -CH(CH ₂ NHCO-  -NH ₂) ₂	C ₂ H ₄ -  SO ₃ Na	gelb
93	(n)C ₄ H ₉ -NH-S(=O)(=O)-  -NH ₂	"	gelb
94	(n)C ₄ H ₉ -NH-CO 	"	gelb
95	(C ₂ H ₅) ₂ N-C(=O)-  -NH ₂	"	gelb
96	CH ₃ -CO-NH 	"	gelb
97	 -NH ₂ CO-NH-C ₈ H ₁₇ (i)	"	gelb
98		"	rot



Beispiel	Z	Y	Y ¹	R	Farbton
99	H	SO ₃ Na	NHCOCH ₃	C ₂ H ₅	gelb
100	"	"	"	CH ₃	"
101	"	"	"	C ₂ H ₄ OCH ₃	"
102	SO ₃ Na	H	"	C ₂ H ₅	"
103	CH ₃ O-  -N=N-	"	SO ₃ Na	CH ₃	orange
104	"	SO ₃ Na	H	"	"
105	NaO ₃ S-  -SO ₃ Na	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	"
106	 -N=N-SO ₃ Na	"	"	"	"
107	"	CH ₃	CH ₃	CH ₃	"
108	"	OCH ₃	"	"	"

Bsp.	Z	Y	Y ¹	R	Farbton
109		CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	orange
110		Cl	Cl	CH ₃	gelb
111		SO ₃ Na	H	"	orange
112		CH ₃	CH ₃	"	"
113		SO ₃ Na	H	"	"
114	H	CO ₂ C ₃ H ₇ (n)	"	C ₂ H ₄ -  SO ₃ Na	gelb
115	"	CO ₂ C ₃ H ₇ (i)	"	"	"
116	"	CO ₂ C ₂ H ₄ OCH ₃	"	CH ₂ CH(CH ₃)-  SO ₃ Na	"
117	"	H	CO ₂ CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃)-  SO ₃ Na	"
118	"	"	CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ -  SO ₃ Na	"

Bsp.	Z	Y	Y ¹	R	Farbton
119	H	H	CO ₂ C ₃ H ₇ (n)	C ₂ H ₄ - 	gelb
120	"	"	CO ₂ C ₃ H ₇ (i)	"	"
121	"	"	CO ₂ C ₂ H ₄ OCH ₃	-CH ₂ - 	"
122	CO ₂ CH ₃	"	H	-C ₂ H ₄ - 	"
123	CO ₂ C ₂ H ₅	"	"	"	"
124	CO ₂ C ₃ H ₇ (i)	"	"	"	"
125	CO ₂ C ₃ H ₇ (n)	"	"	"	"
126	CO ₂ C ₂ H ₄ OCH ₃	"	"	"	"
127	CO ₂ C ₂ H ₅	Br	H	"	"
128	H	CF ₃	"	"	"
129	CH ₃ SO ₂ -	H	"	"	"
130	"	Cl	"	"	"
131	H ₂ N-SO ₂ -	H	"	"	"
132	O  N-SO ₂ -	"	"	"	"

Bsp.	Z	Y	Y ¹	R	Farbton
133	H	H	H ₂ NSO ₂ -	-C ₂ H ₄ -  SO ₃ Na	gelb
134	"	"	n-C ₄ H ₉ SO ₂	CH ₂ CH(CH ₃)-  SO ₃ Na	gelb
135	"	"	O  N-SO ₂ -	"	"
136	-CO-NH ₂	"	H	-C ₂ H ₄ -  SO ₃ Na	"
137	-CO-NH-CH ₃	"	"	"	"
138	-CO-NH-C ₄ H ₉ (n)	"	"	-CH ₂ -  SO ₃ Na	"
139	H	"	-CO-NH ₂	-C ₂ H ₄ -  SO ₃ Na	"
140	"	"	-CO-NH-CH ₃	"	"
141	"	CO ₂ C ₃ H ₇ (n)	H	"	"
142	-CN	-CN	H	"	gold gelb
143	-SO ₃ K	Cl	"	C ₂ H ₄ -  SO ₃ K	gelb
144	H	SO ₃ K	Cl	"	"
145	-SO ₃ Na	Br	Br	C ₂ H ₄ -  SO ₃ Na	"
146	-CH ₃	SO ₃ Na	Cl	"	"
147	Cl	SO ₃ Na	CH ₃	"	"

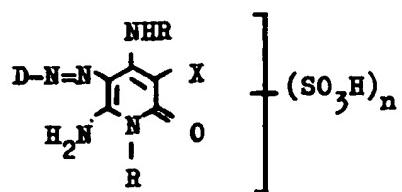
609828 / 0940



Beispiel	D-NH ₂	R	Farbton
148		CH ₃	gelb
149		"	rot
150		C ₂ H ₄	goldgelb
151		C ₂ H ₄	rot
152		CH ₃	gelb
153	"	C ₂ H ₅	"
154	"	C ₂ H ₄ OCH ₃	"

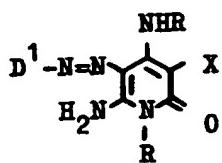
Patentansprüche

1. Wasserlösliche Azofarbstoffe, die in Form der freien Säuren der
Formel I

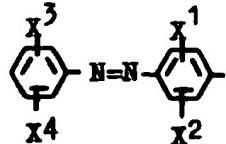
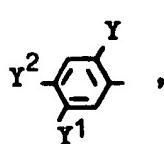


entsprechen, in der
D den Rest einer Diazokomponente,
X Cyan oder Carbamoyl,
n die Zahlen 1 bis 4 und
R gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Aralkyl be-
deuten, wobei die SO_3H -Gruppen in den Substituenten D und/oder R
stehen.

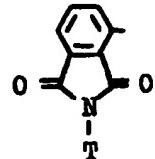
2. Farbstoffe gemäß Anspruch 1 der Formel



in der D^1 einen Rest der Formel



oder



X⁴ Wasserstoff oder SO₃H,

X Cyan oder Carbamoyl,

Y Wasserstoff, Cyan, Chlor, Brom, Methylsulfon, Äthylsulfon,

Phenylsulfon, Carbalkoxy oder SO₃H,

Y¹ Wasserstoff, Chlor, Brom oder SO₃H,

Y² Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Carbalkoxy, 2-Benzthiazolyl
oder SO₃H,

X³ Wasserstoff, Methyl, Hydroxy, Methoxy oder SO₃H,

X¹ Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder SO₃H,

X² Wasserstoff, Methyl oder Methoxy und

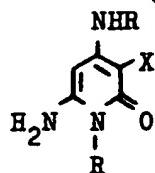
T Wasserstoff oder einen Substituenten bedeuten und

R die angegebene Bedeutung hat.

3. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man
a) eine Diazoverbindung von Aminen der Formel



mit einer Kupplungskomponente der Formel



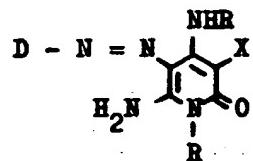
umsetzt, oder

2500024

- 37 -

O.Z. 33 068

b) Farbstoffe der Formel



sulfiert, D und R haben dabei die angegebenen Bedeutungen.

4. Farbstoffzubereitungen zum Färben stickstoffhaltiger Fasern,
enthaltend neben üblichen Bestandteilen Farbstoffe gemäß An-
spruch 1 oder 2.

BASF Aktiengesellschaft

609828/0940

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.